

# 論文審査の結果の要旨

氏名 秋月 信

本論文は「高温高压水中の固体酸触媒反応の速度論と有機合成への展開」と題し、新規な環境調和型の有機合成反応場として期待されている高温高压水中での固体酸触媒反応について、モデル反応の速度論的検討を通じて、水の物性と触媒の活性や選択性、安定性との関係の解明を目指した研究であり、全 8 章から成る。

第 1 章は緒言であり、研究背景と目的が述べられている。まず、高温高压水が示す特徴的な物性と温度と圧力による物性の可変性により、有機合成反応場としての利用が期待されていること、またその制御手法として固体酸・塩基触媒を利用することの有用性と研究の現状を述べている。続いて、固体触媒の酸性質に関する既往の知見をまとめた上で、高温高压水中における固体触媒の酸性質は、特に超臨界条件を中心として未解明な部分が多いことを述べ、これらの背景を踏まえた本研究の新規性や目的について論じている。

第 2 章は実験方法であり、本研究に用いた実験装置とその操作手順、触媒調製法、分析手法について詳細に記述している。また、反応に用いた触媒について、キャラクターゼーション結果と形態の考察を述べている。

第 3 章では、オクテンの反応をモデル反応とし、代表的な固体酸触媒である  $\text{TiO}_2$  の酸性質に、高温高压水の物性が与える影響について議論している。水密度が低い領域と高い領域では、水密度が反応速度に与える影響が大きく異なることに着目し、高温高压水中では  $\text{TiO}_2$  のルイス酸点における反応と、水の解離吸着によって生成する OH 基に起因するブレンステッド酸による反応の支配度が、水物性に依りて変化するというモデルを提案し、このモデルで反応速度の温度・圧力依存性を定量的に説明出来ることを明らかにしている。また、生成物選択性についても、支配的な酸の種類によって矛盾なく説明できることを示している。

第 4 章では、 $\text{TiO}_2$  と  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$  を利用したグリセリンの反応について、 $\text{WO}_3$  の担持が反応に与える影響やその水密度依存性を検討した結果を述べている。 $\text{WO}_3$  の担持によりグリセリン転化率とアクロレイン選択率が大きく増加することを報告し、速度論的解析の結果と触媒のキャラクターゼーション結果から、 $\text{WO}_3$  の添加によって、担体の比表面積を維持しつつ表面 OH 基が増加することで酸性が増加する一方、 $\text{TiO}_2$  の塩基点が被覆されて塩基性が減少することが寄与していることを明らかにしている。また、グリセリン脱水反応の選択性の水密度依存性から、 $\text{TiO}_2$  については第 3 章で示した酸の種類の変化が裏付けられる一方、 $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$  については水密度に依らずにブレンステッド酸性を示すことを述べている。

第 5 章では、 $\text{TiO}_2$  による $\alpha$ -ピネンの水和反応、 $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$  によるプリンス反応を検討した結果を述べている。他章で得られた酸性質に関する知見を基に反応条件を設定し、反応系固有の考慮すべき点が多いものの、反応の制御が可能であることを述べている。

第 6 章では、第 3～5 章で得られた結果をもとに、固体酸触媒の酸性質と水物性との関係に関する知見を整理、考察した結果について述べている。各章で求められた脱水反応の速度について、反応基質による反応速度の違いを、各温度・圧力条件で触媒が示す酸の種類や量に起因する効果と、置換基効果による基質自体の反応性の違いとに切り分けて説明できることを定量的に明らかにしている。また、 $\text{TiO}_2$  と  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$  が示す酸性の違いを基に、高温高压水中の固体触媒の酸性は、水物性に伴う水の解離吸着しやすさと触媒種固有の水の解離吸着しやすさによって理解できることを示し、既存の触媒工学の知見と組み合わせることで、高温高压水中で他の固体触媒が示す酸性を予測できる可能性がある」と論じている。

第 7 章では、高温高压水の固体酸触媒の安定性を検討している。高温高压水中では、 $\text{TiO}_2$  のアナターゼ型からルチル型への相転移と焼結が促進され、比表面積が低下すること、また  $\text{WO}_3$  の担持によりそれらの変化が抑制されることを述べている。また  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$  をグリセリンの反応に利用した場合の活性変化と触媒の分析結果から、高水密度では、活性成分である  $\text{WO}_3$  の溶出が促進される一方、反応と拡散の速度のバランスによって物質移動過程が有利になることで、触媒表面への炭素析出が抑制されると述べている。

第 8 章では、以上の結果を総括すると共に、高温高压水中の有機合成反応に固体酸・塩基触媒を利用することに関して、適用可能な対象や検討課題を含め、今後の展望を述べている。

なお、第 3 章および第 4 章の一部の成果について、論文提出者以外の共著者との連名による論文が発表されているが、いずれについても、論文提出者が主体となって実験および解析・考察を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

以上要するに、本論文は高温高压水中の固体触媒の酸性質について、速度論的検討によって、高温高压水の持つ特徴的な物性との関係を明らかにしたものであり、有機合成における環境調和型溶媒としての高温高压水の応用可能性を示した点で、超臨界流体工学及び環境システム学の進展に大きく貢献するものである。

よって本論文は博士（環境学）の学位請求論文として合格と認められる。

以上 2091 字